

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑥

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-122639

(43)Date of publication of application : 08.05.2001

(51)Int.Cl.

C03C 8/04
 C03C 8/18
 H01B 1/22
 H01B 3/08
 H01G 4/12
 H01G 4/30

(21)Application number : 11-299415

(71)Applicant : TDK CORP

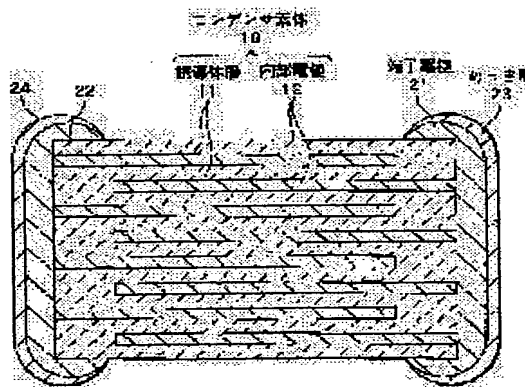
(22)Date of filing : 21.10.1999

(72)Inventor : YANO TAKANORI
IGARASHI KATSUHIKO

(54) GLASS FRIT, CONDUCTOR PASTE COMPOSITION AND LAMINATED CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide glass frit and conductor paste composition having excellent plating liquid resistance and as well as a laminated capacitor.
SOLUTION: A capacitor elementary body 10 alternately laminated with dielectric layers 11 and internal electrodes 12 containing Ni is provided with terminal electrodes 21 and 22 on its flanks. The terminal electrodes 21 and 22 are formed by firing the conductor paste composition containing the glass frit, conductive material and vehicle. The composition of the glass frit included in the conductor paste composition consists, in terms, of oxide, 7 to 63 wt.% SiO₂, 37 to 93 wt.% ZnO, 0 to 22 wt.% MnO and 0 to 10 wt.% B₂O₃. Since the content of B is low, the capacitor has the excellent plating liquid resistance. The melting of the glass components is suppressed when plating layers 23 and 24 are formed on the terminal electrodes 21 and 22, by which the adhesion property of the terminal electrodes 21 and 22 is improved.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

6

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2001-122639

(P 2001-122639A)

(43) 公開日 平成13年5月8日 (2001.5.8)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
C 0 3 C	8/04	C 0 3 C	4G062
	8/18		5E001
H 0 1 B	1/22	H 0 1 B	A 5E082
	3/08		A 5G301
H 0 1 G	4/12	H 0 1 G	3 6 1 5G303
	3 6 1		(全 1 0 頁)
審査請求	未請求	請求項の数 1 0	最終頁に続く
		O L	

(21) 出願番号 特願平11-299415

(22) 出願日 平成11年10月21日 (1999.10.21)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 矢野 隆教

東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティー
ディーケイ株式会社内

(72) 発明者 五十嵐 克彦

東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティー
ディーケイ株式会社内

(74) 代理人 100109656

弁理士 三反崎 泰司 (外1名)

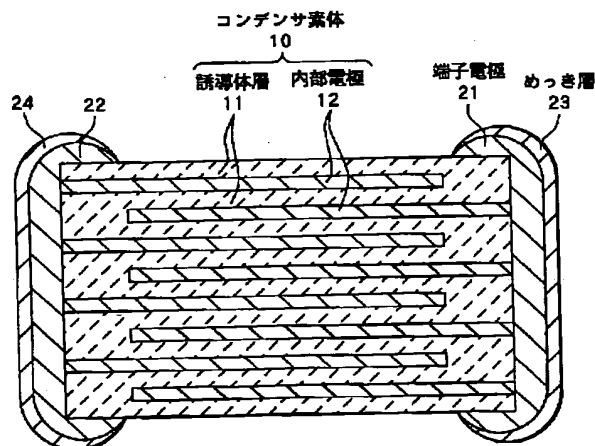
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラスフリットおよび導体ペースト組成物ならびに積層コンデンサ

(57) 【要約】

【課題】 耐めっき液性に優れたガラスフリットおよび導体ペースト組成物ならびにそれを用いた積層コンデンサを提供する。

【解決手段】 誘電体層 11 と N i を含む内部電極 12 とを交互に積層したコンデンサ素体 10 の側面に端子電極 21, 22 を備える。端子電極 21, 22 はガラスフリットと導電材料体とビヒクルとを含む導体ペースト組成物を焼き付けることにより形成されたものである。導体ペースト組成物に含まれるガラスフリットの組成は、酸化物に換算して S i O₂ が 7 ~ 63 重量%、Z n O が 37 ~ 93 重量%、M n O が 0 ~ 22 重量%、B₂ O₃ が 0 ~ 10 重量%である。B の含有量が少ないので耐めっき液性に優れる。よって、端子電極 21, 22 の上にめっき層 23, 24 を形成する際にガラス成分の溶解が抑制され、端子電極 21, 22 の密着性が改善される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ケイ素 (Si) と亜鉛 (Zn) と酸素 (O) とを含み、

組成は酸化物に換算して SiO_2 が7重量%以上63重量%以下、 ZnO が37重量%以上93重量%以下であり、

ホウ素 (B) の含有量は酸化物 (B_2O_3) に換算して10重量%以下であることを特徴とするガラスフリット。

【請求項2】 ガラスフリットと、導電材料体と、ビヒクルとを含有する導体ペースト組成物であって、

前記ガラスフリットは、ケイ素 (Si) と亜鉛 (Zn) と酸素 (O) とを含むと共に、

その組成は、酸化物に換算して SiO_2 が7重量%以上63重量%以下、 ZnO が37重量%以上93重量%以下であり、

かつ、ホウ素 (B) の含有量が酸化物 (B_2O_3) に換算して10重量%以下であることを特徴とする導体ペースト組成物。

【請求項3】 前記ガラスフリットは、更にマンガン (Mn) を含むと共に、

その組成は、酸化物に換算して MnO が22重量%以下であることを特徴とする請求項2記載の導体ペースト組成物。

【請求項4】 前記ガラスフリットの平均粒径は、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項2または請求項3記載の導体ペースト組成物。

【請求項5】 前記ガラスフリットは耐還元性を有することを特徴とする請求項2ないし請求項4のいずれか1に記載の導体ペースト組成物。

【請求項6】 前記導電材料体100重量部に対して前記ガラスフリットを0.5重量部以上15重量部以下の範囲内で含有することを特徴とする請求項2ないし請求項5のいずれか1に記載の導体ペースト組成物。

【請求項7】 前記導電材料体は、銀 (Ag)、金 (Au)、銅 (Cu)、ニッケル (Ni)、パラジウム (Pd) および白金 (Pt) からなる群のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項2ないし請求項6のいずれか1に記載の導体ペースト組成物。

【請求項8】 前記導電材料体の平均粒径は、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下の範囲内であることを特徴とする請求項2ないし請求項7のいずれか1に記載の導体ペースト組成物。

【請求項9】 交互に積層された誘電体層および内部電極と、この内部電極に対して電気的に接続された端子電極とを有する積層コンデンサであって、

前記端子電極は、請求項2ないし請求項8のいずれか1に記載の導体ペースト組成物を焼き付けたものであることを特徴とする積層コンデンサ。

【請求項10】 前記内部電極はニッケルを含有するこ

とを特徴とする請求項9記載の積層コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ケイ素 (Si) と亜鉛 (Zn) と酸素 (O) とを含むガラスフリットおよびそれを用いた導体ペースト組成物ならびに積層コンデンサに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、IC (integrated circuit) およびLSI (Large Scale Integrated circuit) などの発達により、電子機器の小型化が急速に進んでいる。それに伴い、電子部品であるコンデンサについても小型化が進んでおり、積層コンデンサの需要が急激に伸びている。この積層コンデンサとしては、例えば、誘電体層と内部電極とを交互に積層したコンデンサ素体に導電材料体を含む導体ペースト組成物を焼き付けた端子電極を形成し、この端子電極の外側にニッケル (Ni) あるいはスズ (Sn) などのめっき層を形成したものが知られている。

【0003】 従来、このような積層コンデンサでは、内部電極をパラジウム (Pd) などにより構成していたが、最近では、低価格化を図るために、内部電極に安価なニッケルなどの卑金属を用いるようになってきている。これにより、内部電極をニッケルなどの卑金属により構成した積層コンデンサの実装強度、特に、たわみ強度の向上が強く求められている。なお、このたわみ強度というのは、積層コンデンサをガラスエポキシ基板などにはんだ付けし、基板の裏側から加圧しながら積層コンデンサの静電容量を測定して、その静電容量が規定値以下になった時点の基板の変位量により規定されるものである。

【0004】 このたわみ強度を向上させる方法の一つに、端子電極の形成に用いる導体ペースト組成物に含まれるガラスフリットの組成を変化させるということがある。このガラスフリットは、導電材料体の焼結性を高めると共に、コンデンサ素体との密着性を確保するために添加されているものである。従来、このようなガラスフリットとしては、例えば、特開平6-151235号に、ケイ素、ホウ素 (B)、鉛 (Pb) および亜鉛と酸素とを含むものが開示されている。しかし、このガラスフリットは鉛を含んでいるので、内部電極にニッケルなどの卑金属を用いた積層コンデンサには使用することができず、環境汚染の面からもあまり好ましくない。

【0005】 また、内部電極にニッケルなどの卑金属を含有する積層コンデンサ用のガラスフリットとしては、例えば、特開昭59-184511号に、鉛を含まず、ケイ素、ホウ素および亜鉛などと酸素とを含むものが開示されている。更に、内部電極に亜鉛を含有する積層コンデンサ用のガラスフリットとしては、例えば、特開平1-273306号に、ケイ素、ホウ素、鉛および亜鉛

などと酸素とを含むものが開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらのガラスフリットには低融点化を図るためにホウ素が含まれているので、端子電極の外側にめっき層を形成する際にガラス成分がめっき液に溶けてしまい、端子電極とコンデンサ素体との密着性が大きく低下してしまうという問題があった。そのため、積層コンデンサについて十分な実装強度を得ることができなかった。また、特開平 1-273306 号に開示のガラスフリットは、熱処理 10 過程中に還元されてしまうと明示されていることから、ガラスフリットとしては不完全であり、ガラス成分が還元された場合には、実質的にガラスとしての機能を果たさず、端子電極とコンデンサ素体と間に十分な密着性を得ることができない。

【0007】本発明は、かかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、耐めっき液性に優れたガラスフリットおよびそれを用いた導体ペースト組成物ならびに積層コンデンサを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明によるガラスフリットは、ケイ素と亜鉛と酸素とを含み、組成は酸化物に換算して SiO_2 が 7 重量%以上 63 重量%以下、 ZnO が 37 重量%以上 93 重量%以下であり、ホウ素の含有量は酸化物 (B_2O_3) に換算して 10 重量%以下のものである。

【0009】本発明によるガラスフリットでは、ホウ素の含有量が酸化物 (B_2O_3) に換算して 10 重量%以下とされているので、耐めっき液性に優れている。

【0010】本発明による導体ペースト組成物は、ガラスフリットと、導電材料体と、ビヒクルとを含有するものであって、ガラスフリットは、ケイ素と亜鉛と酸素とを含むと共に、その組成は、酸化物に換算して SiO_2 が 7 重量%以上 63 重量%以下、 ZnO が 37 重量%以上 93 重量%以下であり、かつ、ホウ素の含有量が酸化物 (B_2O_3) に換算して 10 重量%以下のものである。

【0011】本発明による導体ペースト組成物では、ガラスフリットにおけるホウ素の含有量が酸化物 (B_2O_3) に換算して 10 重量%以下とされているので、耐め 40 っき液性に優れている。なお、このガラスフリットは、更にマンガンを含んでもよく、その場合の組成は、酸化物に換算して MnO が 22 重量%以下であることが好ましい。また、ガラスフリットの平均粒径は $0.1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。更に、ガラスフリットは耐還元性を有していることが好ましい。

【0012】加えて、この導体ペースト組成物は、導電材料体 100 重量部に対してガラスフリットを 0.5 重量部以上 15 重量部以下の範囲内で含有することが好ましい。また、導電材料体は、銀 (Ag)、金 (Au)、

銅 (Cu)、ニッケル、パラジウムおよび白金 (Pt) からなる群のうちの少なくとも 1 種を含むことが好ましく、その平均粒径は $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下の範囲内であることが好ましい。

【0013】本発明による積層コンデンサは、交互に積層された誘電体層および内部電極と、この内部電極に対して電氣的に接続された端子電極とを有するものであって、端子電極は、本発明の導体ペースト組成物を焼き付けたものである。

【0014】本発明による積層コンデンサでは、本発明の導体ペースト組成物を焼き付けて形成した端子電極を備えているので、ガラスの耐めっき液性に優れている。よって、端子電極の密着性が高く、優れた実装強度が得られる。なお、内部電極はニッケルを含有していてもよい。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

【0016】本発明の一実施の形態に係る導体ペースト組成物は、例えば、ガラスフリットと、導電材料体と、ビヒクルとを含有している。ガラスフリットは、ケイ素と亜鉛と酸素とを含んでおり、更に、マンガンを含んでもよい。その組成は、酸化物に換算して、

SiO_2 : 7 重量%以上 63 重量%以下
 ZnO : 37 重量%以上 93 重量%以下
 MnO : 0 重量%以上 22 重量%以下
 であることが好ましく、より好ましい組成は、
 SiO_2 : 24 重量%以上 42 重量%以下
 ZnO : 58 重量%以上 76 重量%以下
 MnO : 0 重量%以上 10 重量%以下
 である。

【0017】その理由は、二酸化ケイ素 (SiO_2) または酸化亜鉛 (ZnO) が上記範囲未満またはそれを超えると、ガラス軟化点が高くなりすぎ、導電材料体の焼結性が著しく低下してしまうからである。また、酸化マンガ (MnO) が上記範囲を超えると、焼き付けた際の接着強度、すなわち密着性が低下してしまうからである。

【0018】また、ガラスフリットは、これらの構成元素以外に他の構成元素を含んでもよい。但し、ホウ素の含有量は、酸化物 (B_2O_3) に換算して 10 重量%以下となっている。これは、ホウ素の含有量が多いと耐めっき液性が著しく低下してしまうからである。すなわち、耐めっき液性の面から言えばホウ素の含有量はより少ない方が好ましい。例えば、ホウ素の含有量は酸化物 (B_2O_3) に換算して 8 重量%以下であればより好ましく、0 重量%、すなわちホウ素を全く含まなければ更に好ましい。

【0019】ガラスフリットの平均粒径は、例えば、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。こ

の範囲内であれば、ガラスの凝集が生じることなく、またその分散性も良好となるために強度値のばらつきを低く抑えることができるからである。

【0020】なお、このガラスフリットは、例えば、耐還元性を有しており、酸化性雰囲気のみならず非酸化性雰囲気において焼き付けても十分な特性を得ることができるようになっている。ちなみに、耐還元性の有無は、例えば、X線回折装置を用い、室温における非晶質状態の回折パターンを基準として、還元雰囲気中で熱処理した後のX線回折パターンの最大ピークが基準の5倍以下であるか否かにより判断される。その際の還元熱処理は、例えば、窒素ガス(N_2)と水素ガス(H_2)とを9:1の体積比で混合した混合ガス雰囲気中において1000℃の温度で行う。

【0021】導体ペースト組成物におけるガラスフリットの含有量は、導電材料体100重量部に対して0.5重量部以上15重量部以下の範囲内であることが好ましく、より好ましくは3重量部以上12重量部以下の範囲内である。これよりもガラスフリットの含有量が少ないと、ガラスフリットを添加した効果を十分に得ることができず、焼き付けた後の接着強度が著しく低下してしまうからであり、これよりもガラスフリットの含有量が多いと、焼き付けた後の表面にガラスが著しく浮き出てしまい、めっき膜が均一に形成されず、はんだ濡れ性が低下してしまうからである。

【0022】導電材料体は、例えば、銀、金、銅、ニッケル、パラジウムおよび白金からなる群のうちの少なくとも1種を含んでいる。なお、コストの面からは、導電材料体を銅あるいはニッケル、またはそれらの合金により構成することが好ましい。導電材料体の平均粒径は、例えば、0.1 μm 以上10 μm 以下であることが好ましい。これよりも平均粒径が小さいと、焼き付け時に導電材料体の収縮が大きくなり過ぎ、表面にひびや裂けなどを生じてしまうからであり、これよりも平均粒径が大きいと、導電材料体の分散性が著しく低下し、強度ばらつきの原因となってしまうからである。

【0023】ビヒクルは、例えば、エチルセルロース、ニトロセルロース、アクリル系樹脂などのバインダーと、テルピネオール、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテートなどの溶剤とを混合したものであり、その他必要に応じて分散剤や活性剤などを含んでもよい。なお、一般に、導体ペースト組成物におけるビヒクル含有率は10重量%以上70重量%以下の程度であることが好ましい。また、導体ペースト組成物の粘度は、例えば10Pa \cdot s以上10000Pa \cdot s以下の程度であることが好ましい。

【0024】このような構成を有する導体ペースト組成物は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0025】まず、ガラスフリットを作製する。例えば、ガラスフリットの原料となる二酸化珪素、酸化亜

鉛、および必要に応じて炭酸マンガン($MnCO_3$)などを混合し、高温にてそれらを溶融したのち水中などに投下して急冷する。原料の混合方法は特に限定されないが、らいかい機などで0.5時間～2時間程度混合することが好ましい。溶融は、例えば、通常の電気炉などで1500℃～1700℃程度の温度に1時間～2時間程度保持することにより行う。なお、高温炉により1700℃～2500℃程度の高温で溶融するようにしてもよい。溶融する際の昇温速度は特に限定されないが、例えば、100℃/h～500℃/h程度が好ましい。そののち、急冷したものをボールミルなどで微粉化する。これにより、ガラスフリットが得られる。

【0026】次いで、得られたガラスフリットと、別途用意した導電材料体と、ビヒクルとを調合し、例えばらいかい機で1時間程度混合した後、三本ロールで混練しスラリー化する。これにより、上述した導体ペースト組成物が得られる。

【0027】このような導体ペースト組成物は、例えば、積層コンデンサを形成する材料として好ましく用いられる。

【0028】図1は、本実施の形態に係る導体ペースト組成物を用いた積層コンデンサの断面構造を表すものである。この積層コンデンサは、例えば、複数の誘電体層11と複数の内部電極12とを交互に積層したコンデンサ素体10を備えている。内部電極12は例えば交互に逆方向に延長されており、その延長方向には内部電極12と電気的に接続された一対の端子電極21、22がそれぞれ設けられている。端子電極21、22は、本実施の形態に係る導体ペースト組成物をそれぞれ焼き付けたものである。これら端子電極21、22の外側には、めっき層23、24がそれぞれ設けられている。

【0029】誘電体層11は、例えば、誘電体原料と有機ビヒクルとを含有する誘電体ペーストを焼結して得たセラミックにより構成されている。誘電体原料は誘電体層11の組成に応じた粉末が用いられる。誘電体原料の構成材料は特に限定されるものではなく、種々の誘電体材料が用いられるが、例えば、酸化チタン(TiO_2)、チタン酸系複合酸化物、あるいはこれらの混合物などが好ましい。例えば、酸化チタンを用いる場合には、必要に応じて、酸化ニッケル(NiO)、酸化銅(CuO)、酸化マンガン(Mn_2O_4)、酸化アルミニウム(Al_2O_3)、酸化マグネシウム(MgO)または二酸化ケイ素などの副成分材料を総計で0.001重量%～30重量%程度添加してもよい。

【0030】また、チタン酸系複合酸化物としては、チタン酸バリウム($BaTiO_3$)などが挙げられる。チタン(Ti)に対するバリウム(Ba)の原子比 Ba/Ti は0.95～1.20程度が良い。例えば、チタン酸バリウムを用いる場合には、必要に応じて、酸化マグネシウム、酸化カルシウム(CaO)、酸化マンガン

(Mn_3O_4), 酸化イットリウム (Y_2O_3), 酸化バナジウム (V_2O_5), 酸化亜鉛 (ZnO), 酸化ジルコニウム (ZrO_2), 酸化ニオブ (Nb_2O_5), 酸化クロム (Cr_2O_3), 酸化鉄 (Fe_2O_3), 酸化リン (P_2O_5), 酸化ナトリウム (Na_2O) または酸化カリウム (K_2O) などの副成分材料を総計で 0.001 重量%~30 重量%程度添加してもよい。

【0031】誘電体原料の平均粒径は、目的とする誘電体層 11 の平均結晶粒径に応じて決定されるが、通常は 0.3 μm ~1.0 μm 程度が好ましい。

【0032】誘電体ペーストに含まれる有機ビヒクルは、例えば、バインダーを有機溶剤中に溶解したものである。用いるバインダーは特に限定されず、エチルセルロースなどの通常の各種バインダーから適宜選択される。用いる有機溶剤も特に限定されず、印刷法またはシート法などの誘電体層 11 の製造方法に応じて、タービネオール、ブチルカルビトール、アセトンあるいはトルエンなどの各種有機溶剤から適宜選択される。なお、誘電体ペーストには、焼成温度および線膨張率を調整するために、(BaCa) SiO_2 ガラスなどのガラスが添加されていても良い。

【0033】なお、誘電体層 11 の一層あたりの厚さは特に限定されないが、通常 1.5 μm ~20 μm 程度である。誘電体層 11 の積層数は、通常 5~300 程度である。

【0034】内部電極 12 は、導電材料により構成されている。この導電材料は特に限定されないが、例えば、ニッケル、銅あるいはそれらの合金が好ましい。また、誘電体層 11 の構成材料に耐還元性を有するものを用いる場合には、内部電極 12 を安価な卑金属で構成することもできるので、特にニッケルあるいはニッケル合金が好ましい。ニッケル合金としては、マンガン、クロム (Cr), コバルト (Co), アルミニウム (Al) などから選択される 1 種以上の元素とニッケルとの合金が好ましく、合金中におけるニッケルの含有量は 95 重量%以上であることが好ましい。なお、内部電極 12 は、それらの他にリン (P) などの各種微量成分を 0.1 重量%程度以下含有していても良い。内部電極 12 の厚さは用途に応じて適宜決定されるが、例えば、0.5 μm ~5 μm 程度であることが好ましい。

【0035】めっき層 23, 24 は、例えば、ニッケルあるいはスズにより構成されている。厚さは特に限定されないが、ニッケル層の場合は通常 0.1 μm ~3.0 μm 程度であり、スズ層の場合は通常 0.5 μm ~10 μm 程度である。また、めっき層 23, 24 は積層構造とされていてもよい。積層構造の場合は、例えば、端子電極 21, 22 の側からニッケル層とスズ層とを、あるいはニッケル層とスズ鉛合金層とをこの順にめっきした構造、または銅層とニッケル層とスズ層とを、あるいは銅層とニッケル層とスズ鉛合金層とをこの順にめっきし

た構造でもよい。但し、環境への配慮から鉛を用いるのはあまり好ましくなく、スズの単層構造、あるいはニッケルを用いた場合には上述した鉛を用いない積層構造とすることが好ましい。

【0036】このような構成を有する積層コンデンサは、例えば、次のようにして製造することができる。

【0037】まず、誘電体原料と有機ビヒクルとを混練し、誘電体層 11 を形成する誘電体ペーストを作製する。その際、誘電体原料の製造方法は特に限定されない。例えば、誘電体原料にチタン酸バリウムを用いる場合には、水熱合成したチタン酸バリウムに、必要に応じて副成分原料を混合して製造する。また、炭酸バリウム (BaCO_3) と酸化チタンと副成分原料との混合物を仮焼して固相反応させる乾式合成法を用いても良い。更に、共沈法、ゾル・ゲル法、アルカリ加水分解法、あるいは沈殿混合などにより得た沈殿物と副成分原料との混合物を仮焼して合成しても良い。なお、副成分原料には、酸化物および焼成により酸化物となる各種化合物のうちの少なくとも 1 種を用いることができる。焼成により酸化物となる各種化合物には、例えば、炭酸塩、シュウ酸塩、水酸化物あるいは有機金属化合物などがある。

【0038】次いで、内部電極 12 を形成する内部電極ペーストを作製する。内部電極ペーストは、例えば、内部電極 12 を構成する上述した導電材料、または焼成後に上述した導電材料となる各種酸化物、有機金属化合物あるいはレジネートなどに、誘電体ペーストと同様の有機ビヒクルを混練して調整する。

【0039】続いて、これら誘電体ペーストと内部電極ペーストとを用い、例えば、印刷法あるいはシート法により、コンデンサ素体 10 の前駆体であるグリーンチップを作製する。例えば、印刷法を用いる場合には、まず、誘電体ペーストおよび内部電極ペーストをポリエチレンテレフタレート製の基板の上に交互に印刷する。その際、内部電極ペーストの端部の一方が誘電体ペーストの端部より交互に外部に露出するように積層する。次いで、その積層体を熱圧着し、所定形状に切断してチップ化した後、基板から剥離してグリーンチップとする。

【0040】また、例えば、シート法を用いる場合には、まず、誘電体ペーストを用いて誘電体グリーンシートを形成し、この誘電体グリーンシートの上に内部電極ペーストを印刷する。次いで、これらを交互に繰り返して積層し、その積層体を所定形状に切断してグリーンチップとする。

【0041】グリーンチップを作製したのち、脱バインダー処理を行う。その際の条件は通常のものであっても良いが、内部電極 12 にニッケルあるいはニッケル合金などの卑金属を用いる場合には、特に下記のようにすることが好ましい。

【脱バインダー処理条件】

昇温速度	5℃/h～300℃/h 特には10℃/h～100℃/h
保持温度	200℃～400℃ 特には250℃～300℃
保持時間	0.5時間～2.4時間 特には5時間～20時間

雰囲気 空気中

【0042】脱バインダー処理を行ったのち、焼成を行いコンデンサ素体10を形成する。焼成時の雰囲気は内部電極ペーストの導電材料材に応じて適宜選択すれば良いが、導電材料にニッケルあるいはニッケル合金などの卑金属を用いる場合には、窒素ガスを主成分とし、水素ガスを1～10体積%混合すると共に、10℃～35℃における水蒸気圧によって得られる水蒸気ガスを混合したものが好ましい。その際、酸素分圧は $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ～ $1 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ とすることが好ましい。酸素分圧がこの範囲未満であると、内部電極12において導電材料が異常焼結し、内部電極12が途切れてしまうことがあるからであり、酸素分圧がこの範囲を超えると、内部電極12が酸化してしまう傾向にあるからである。焼成時の保持温度は1100℃～1400℃、特に1200℃～1300℃とすることが好ましい。保持温度がこの範囲未満であると緻密化が不十分であり、この範囲を超えると内部電極12が途切れやすくなるからである。焼成時の保持時間は0.5時間～8時間、特に1時間～3時間が好ましい。

【0043】なお、この焼成を還元雰囲気で行った場合には、例えば、焼成ののちにアニールを施すことが好ましい。アニールは誘電体層11を再酸化するための処理であり、これにより絶縁抵抗の加速寿命を著しく長くすることができるようになる。アニール雰囲気の酸素分圧は $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以上、特に0.1 Pa～ $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ とすることが好ましい。酸素分圧がこの範囲未満であると誘電体層11の再酸化が困難であり、この範囲を超えると内部電極12が酸化してしまうからである。

【0044】アニールの保持温度は、1100℃以下、特に500℃～1000℃とすることが好ましい。保持温度がこの範囲未満であると誘電体層11を十分に酸化することができず、絶縁抵抗の加速寿命が短くなるからであり、この範囲を超えると内部電極12が酸化して容量が低下してしまうと共に、誘電体層11とも反応して加速寿命が短くなってしまふからである。保持時間は、20時間以下、特に2時間～10時間とすることが好ましい。この保持時間は必ずしもとる必要はなく、アニール工程を昇温工程と降温工程とのみから構成するようにしても良い。この場合、保持温度は最高温度と同義である。雰囲気ガスには、窒素ガスと加湿した水素を用いることが好ましい。

【0045】ちなみに、上述した脱バインダー処理工

程、焼成工程およびアニール工程において、窒素ガス、水素ガスあるいはそれらの混合ガスなどを加湿する場合には、例えば、ウェッターなどを使用すれば良い。その場合の水温は5℃～75℃程度とすることが好ましい。

【0046】また、脱バインダー処理工程、焼成工程およびアニール工程は連続して行うようにしても良く、互いに独立して行うようにしても良い。例えば、これらを連続して行う場合には、脱バインダー処理後、冷却せず雰囲気を変更して焼成の保持温度まで昇温して焼成を行い、次いでアニール工程の保持温度まで冷却し、雰囲気を変更してアニールを行うことが好ましい。更に、脱バインダー工程と焼成工程とを連続して行い、アニール工程だけを独立して行うようにしても良く、脱バインダー工程だけを独立して行い、焼成工程とアニール工程を連続して行うようにしても良い。

【0047】コンデンサ素体10を形成したのち、このコンデンサ素体10に本実施の形態に係る導体ペースト組成物を塗布する。塗布方法としてはとくに限定されるものではないが、ディップ法などによれば良い。導体ペースト組成物の塗布量はとくに限定されるものではなく、塗布するコンデンサ素体10の大きさなどにより適宜調整すれば良いが、通常は5μm～100μm程度である。導体ペースト組成物を塗布したのち、それを乾燥する。乾燥は、例えば、60℃～150℃程度で10分～1時間程度行うことが好ましい。

【0048】導体ペースト組成物の塗布、乾燥を行ったのち、コンデンサ素体10への焼き付けを行い端子電極21、22をそれぞれ形成する。焼き付け条件は、例えば、窒素ガスの中性雰囲気、あるいは窒素ガスと水素ガスとの混合ガスなどの還元雰囲気中において、600℃～1000℃で0時間～1時間程度保持することにより行うことが好ましい。

【0049】端子電極21、22をそれぞれ形成したのち、端子電極21、22の上にめっき層23、24をそれぞれ形成する。その際、電解めっき法あるいは無電解めっき法のいずれを用いてもかまわないが、端子電極21、22との密着性を良好にするためには従来より公知の電解めっき法を用いることが好ましい。ここで、本実施の形態では、導体ペースト組成物にホウ素の含有量が酸化物(B_2O_3)に換算して10重量%以下のガラスフリットを用いているので、めっき工程において端子電極21、22に含まれるガラス成分およびコンデンサ素体10にガラスが拡散したガラス拡散域成分がめっき液に溶解することが抑制される。これにより、図1に示した積層コンデンサが得られる。

【0050】このように本実施の形態に係る導体ペースト組成物によれば、ホウ素の含有量が酸化物(B_2O_3)に換算して10重量%以下のガラスフリットを用いるようにしたので、耐めっき液性を向上させることができる。よって、この導体ペースト組成物を用いて積

層コンデンサの端子電極 21, 22 を形成するようにすれば、端子電極 21, 22 に含まれるガラス成分およびコンデンサ素体 10 にガラスが拡散したガラス拡散域成分がめっき層 23, 24 を形成する際にめっき液に溶解してしまうことを抑制することができる。従って、コンデンサ素体 10 と端子電極 21, 22 との間に高い密着性を得ることができ、積層コンデンサについてたわみ強度を含めた種々の実装強度を飛躍的に向上させることができる。

【0051】

【実施例】更に、本発明の具体的な実施例について図 1 を参照して説明する。

【0052】実施例 1～10 として、まず、ガラスフリットの原料となる二酸化珪素、酸化亜鉛、炭酸マンガン*

*および酸化ホウ素を、ガラス化した時の組成が氧化物換算で表 1 に示したようになるように調合し、らいかい機で 1 時間混合した。次いで、この混合粉を白金つぼに投入し、超昇降温速度型電気炉にて 300℃/h の速度で 1600℃まで昇温し、その温度で 1 時間保持した後、混合液体を水中に投下してガラスを得た。このガラスをボールミルで 48 時間粉碎して微粉化し、ガラスフリットを作製した。作製したガラスフリットの粒度分布について島津製作所製の SALD1000 を用いレーザー一回折法により測定したところ、その平均粒径は 3.0 μm であった。

【0053】

【表 1】

		ガラスフリットの組成 (重量%)				ガラスフリットの 添加量 (重量部)	たわみ強度 (mm)		固着 強度 (N)
		SiO ₂	ZnO	MnO	B ₂ O ₃		音のした 値	静電容量が 規定位置よりも 低下した値	
実施例	1	7	93	0	0	7	3.7	4.2	105
	2	32	68	0	0	7	5.5	5.7	135
	3	63	37	0	0	7	4.6	4.7	110
	4	40	56	4	0	7	4.4	4.4	123
	5	40	40	20	0	7	4.0	4.1	101
	6	25	70	0	5	7	3.8	4.8	90
	7	32	68	0	0	0.3	3.5	4.0	11
	8	32	68	0	0	0.5	3.4	3.9	111
	9	32	68	0	0	15	3.6	3.9	121
	10	32	68	0	0	17	4.0	4.6	50
比較例	1	5	95	0	0	7	3.1	3.4	35
	2	68	22	0	0	7	3.3	3.7	43
	3	28	38	34	0	7	2.9	3.0	45
	4	30	50	0	20	7	1.0	1.3	36

【0054】続いて、導電材料体として平均粒径 4.0 μm の銅粉末を用意し、この銅粉末と得られたガラスフリットとビヒクルとを調合してらいかい機で 1 時間混合した後、三本ロールで混練して導体ペースト組成物を作製した。その際、ガラスフリットの添加量は、それぞれ導電材料体 100 重量部に対して実施例 1～6 については 7 重量部、実施例 7 については 0.3 重量部、実施例 8 については 0.5 重量部、実施例 9 については 1.5 重量部、実施例 10 については 1.7 重量部とした。また、ビヒクルは導体ペースト組成物の 2.5 重量%となるように加えた。

【0055】実施例 1～10 の導体ペースト組成物をそれぞれ作製したのち、これらを用いて積層コンデンサをそれぞれ作製した。まず、誘電体層 11 を形成する誘電体原料の主成分原料として平均粒径 2.0 μm の炭酸バリウム粉末と、平均粒径 2.0 μm の酸化チタン粉末とを用意した。炭酸バリウム粉末と酸化チタン粉末との混合比は、チタンに対するバリウムの原子比 Ba/Ti が 1.00 となるようにした。次いで、この主成分原料に対し、誘電体原料の副成分原料として炭酸マンガン粉末を 0.2 重量%、炭酸マグネシウム (MgCO₃) 粉末を 0.2 重量%、酸化イットリウム (Y₂O₃) 粉末を

(8)

13

2. 1 重量%の割合でそれぞれ添加すると共に、(Ba Ca) SiO₂ ガラスを 2. 2 重量%の割合で添加した。続いて、この混合物を水中ボールミルで混合し、乾燥したのち、1250℃で2時間仮焼した。この仮焼粉を水中ボールミルで粉砕し、乾燥したのち、この粉砕仮焼粉に有機バインダーとしてアクリル樹脂と有機溶剤として塩化メチレンおよびアセトンとを加えて混合し、誘電体ペーストを作製した。誘電体ペーストを作製したのち、ドクターブレード法により誘電体グリーンシートを作製した。

【0056】また、内部電極12を形成する導電材料として平均粒径0.8μmのニッケル粉末を用意し、これに有機バインダーとしてエチルセルロースと有機溶剤としてターピネオールとを加え、三本ロールを用いて混練し、内部電極ペーストを作製した。

【0057】内部電極ペーストを作製したのち、誘電体グリーンシートの上に内部電極ペーストを印刷し、内部電極ペーストの端部が誘電体グリーンシートの端部から交互に外部に露出するようにこれを9枚積層して熱圧着した。そののち、焼成後のチップ形状が縦3.2mm×横1.6mm×厚み1.0mm(JIS規格のC3216タイプ)となるようにこの積層体を切断し、グリーンチップを作製した。グリーンチップを作製したのち、このグリーンチップを加湿した窒素ガスと水素ガスとの混合ガス雰囲気中において1300℃で3時間保持して焼成した。その際、混合ガスにおける水素ガスの混合量は3体積%とした。そののち、酸素分圧が1×10⁻²Paの加湿雰囲気中において1000℃で2時間保持してアニール処理を行った。これにより、コンデンサ素体10を作製した。

【0058】コンデンサ素体10を作製したのち、コンデンサ素体10に実施例1~10の導体ペースト組成物をパロマ法にてそれぞれ塗布し、150℃で30分間の乾燥を行った。そののち、空气中で導体ペースト組成物のバインダーを除去した。この工程は570℃での保持時間を10分間とし、570℃までの昇温時間、570℃での保持時間および室温までの降温時間の合計を1時間とした。バインダーを除去したのち、560℃での保持時間を10分間とし、昇温時間、保持時間および降温時間の合計を2時間として、窒素ガス96体積%と水素ガス4体積%との混合ガス雰囲気中において還元処理を行った。還元処理を行ったのち、850℃での保持時間を10分間とし、昇温時間、保持時間および降温時間の合計を1.5時間として、窒素ガス雰囲気中で焼き付けを行い、端子電極21, 22をそれぞれ形成した。

【0059】端子電極21, 22をそれぞれ形成したのち、端子電極21, 22の上に電解めっき法により、ニッケルのめっき層とスズのめっき層とをこの順に形成した。このようにして実施例1~10の導体ペースト組成物を用いた積層コンデンサをそれぞれ得た。

【0060】得られた積層コンデンサについて静電容量を測定したところ、それぞれ約7nFであった。また、積層コンデンサについてたわみ強度および固着強度の評価をそれぞれ行った。それらの結果を表1にあわせてそれぞれ示す。なお、たわみ強度は、JIS規格C6429に従い、積層コンデンサの静電容量が規定値(12.5%)以上低下した時のガラスエポキシ基板のたわみ変位量により求めた。これはたわみ量とも呼ばれるが、ここでは、その変位量をたわみ強度とする。また、本実施例の効果により明確にするために、静電容量変化の他に、積層コンデンサが破損した、すなわち誘電体層11が破壊された音のした時点のたわみ強度も評価した。ちなみに、たわみ強度の測定には、厚み1.6mmのガラスエポキシ基板を用いた。試料個数は各実施例について30個とし、表1には音の生じた時点のたわみ強度の平均値および静電容量が規定値よりも低下した時のたわみ強度の平均値をそれぞれ示した。

【0061】また、固着強度は、たわみ強度試験と同一の基板を用い、同様にしてその基板に積層コンデンサをはんだ付けし、側面から荷重を加えて積層コンデンサが破壊または剥離した時の荷重から求めた。試料個数は各実施例について50個とし、表1にはその平均値をそれぞれ示した。

【0062】これら実施例に対する比較例1~4として、ガラスフリットの組成またはガラスフリットの添加量を表1に示したようにそれぞれ変化させたことを除き、実施例と同様にして導体ペースト組成物をそれぞれ作製し、それらを用いて積層コンデンサをそれぞれ形成した。比較例1~4に係る積層コンデンサについても、実施例と同様にして静電容量、たわみ強度および固着強度をそれぞれ調べた。それらの静電容量は実施例と同様にそれぞれ約7nFであった。また、たわみ強度および固着強度の結果は表1に合わせてそれぞれ示す。

【0063】表1における実施例1~6と比較例1~4との比較から、ガラスフリットの組成を酸化物に換算して下記の範囲内とすれば、たわみ強度および固着強度を改善でき、十分な実装強度を得られることが分かった。

SiO ₂ :	7重量%以上	63重量%以下
ZnO :	37重量%以上	93重量%以下
MnO :	0重量%以上	22重量%以下
B ₂ O ₃ :	0重量%以上	10重量%以下

【0064】また、実施例4と実施例5との比較から、MnOを10重量%以下とすれば、たわみ強度および固着強度をより改善できることも分かった。更に、実施例1~3の比較から、SiO₂を24重量%以上63重量%以下とし、ZnOを37重量%以上93重量%以下とすれば、たわみ強度および固着強度をより改善できることも分かった。

【0065】加えて、実施例2および実施例7~10の比較から、導体ペースト組成物におけるガラスフリット

の添加量を導電材料体 100 重量部に対して 0.5 重量部以上 15 重量部以下とすれば、たわみ強度および固着強度を共に大きくできることが分かった。

【0066】なお、ここでは詳細に説明しないが、内部電極 12 にパラジウムを含有した積層コンデンサについても、導体ペースト組成物の導電材料体を銀、金、銅、ニッケル、パラジウムおよび白金からなる群のうちの少なくとも 1 種を含む他の材料を用いた場合についても、上記実施例と同様の結果を得ることができた。

【0067】以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は、上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形することができる。例えば、上記実施の形態および実施例では、めっき層 23、24 を備えた積層コンデンサについて説明したが、本発明はめっき層を備えない積層コンデンサについても適用することができる。

【0068】また、上記実施の形態および実施例では、導体ペースト組成物を積層コンデンサに用いる場合について説明したが、本発明は、他のセラミック電子部品、例えば、積層セラミックインダクタ、積層セラミックバリスタ、LC フィルターについても同様に適用することができ、同様の効果を得ることができる。

【0069】

【発明の効果】以上説明したように、請求項 1 記載のガラスフリットによれば、ホウ素の含有量を酸化物 (B_2O_3) に換算して 10 重量%以下とするようにしたので、また、請求項 2 ないし請求項 8 記載の導体ペースト組成物によれば、ホウ素の含有量が酸化物 (B_2O_3) に換算して 10 重量%以下のガラスフリットを用いるようにしたので、耐めっき液性を向上させることができる。よって、例えば、セラミック電子部品に用いた場合に、その特性を向上させることができるという効果を奏する。

【0070】更に、請求項 9 または請求項 10 記載の積層コンデンサによれば、本発明の導体ペースト組成物を用いて端子電極を形成するようにしたので、耐めっき液性を向上させることができ、端子電極の密着性を改善することができる。よって、たわみ強度を含めた種々の実装強度を向上させることができるという効果を奏する。

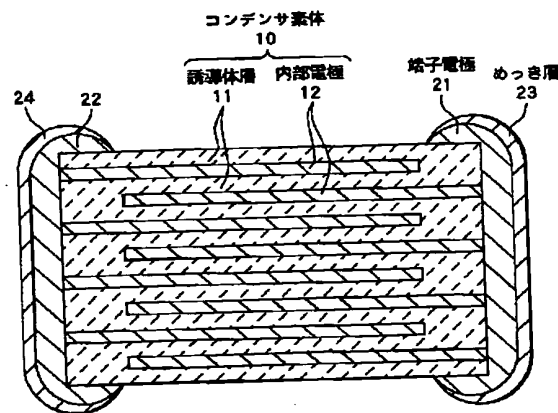
【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の一実施の形態に係る導体ペースト組成物を用いた積層コンデンサの構成を表す断面図である。

【符号の説明】

10…コンデンサ素体、11…誘電体層、12…内部電極、21、22…端子電極、23、24…めっき層。

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
H01G 4/30

識別記号
301

F I
H01G 4/30

テマコード (参考)
301C

Fターム(参考) 4G062 AA09 BB01 DA03 DA04 DA05
DA06 DB01 DC01 DC02 DC03
DD01 DE05 DE06 DE07 DE08
DF01 EA01 EA10 EB01 EC01
ED01 EE01 EF01 EG01 FA01
FA10 FB01 FC01 FD01 FE01
FF01 FG01 FH01 FJ01 FK01
FL01 GA01 GA10 GB01 GC01
GD01 GE01 HH01 HH03 HH04
HH05 HH07 HH09 HH10 HH11
HH12 HH13 HH14 HH15 HH17
HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07
JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07
KK10 MM05 MM06 MM07 MM34
NN24 PP12
5E001 AB03 AC04 AC09 AE00 AE02
AE03 AE04 AF00 AF06 AH01
AH05 AH06 AH07 AH08 AH09
AJ01 AJ03
5E082 AA01 AB03 BC40 EE04 EE23
EE35 FG06 FG22 FG26 FG27
GG10 GG11 GG12 GG26 GG28
JJ03 JJ05 JJ12 JJ13 JJ21
JJ23 LL03 MM22 MM24 PP03
PP09
5G301 DA03 DA05 DA06 DA10 DA11
DA12 DA34 DA36 DA37 DD01
5G303 AA08 AB20 BA12 CA02 CB02
CB30 CB38

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-122639

(43)Date of publication of application : 08.05.2001

(51)Int.Cl.

C03C 8/04

C03C 8/18

H01B 1/22

H01B 3/08

H01G 4/12

H01G 4/30

(21)Application number : 11-299415

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 21.10.1999

(72)Inventor : YANO TAKANORI

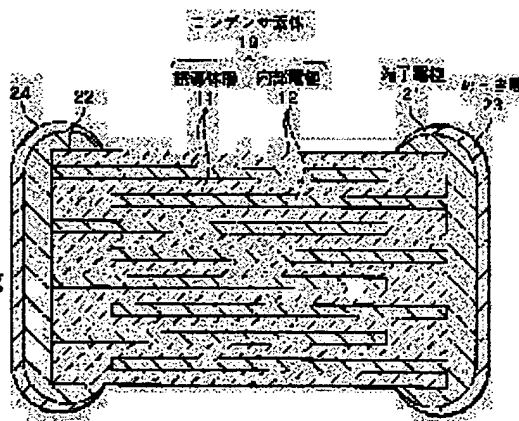
IGARASHI KATSUHIKO

(54) GLASS FRIT, CONDUCTOR PASTE COMPOSITION AND LAMINATED CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide glass frit and conductor paste composition having excellent plating liquid resistance and as well as a laminated capacitor.

SOLUTION: A capacitor elementary body 10 alternately laminated with dielectric layers 11 and internal electrodes 12 containing Ni is provided with terminal electrodes 21 and 22 on its flanks. The terminal electrodes 21 and 22 are formed by firing the conductor paste composition containing the glass frit, conductive material and vehicle. The composition of the glass frit included in the conductor paste composition consists, in terms, of oxide, 7 to 63 wt.% SiO₂, 37 to 93 wt.% ZnO, 0 to 22 wt.% MnO and 0 to 10 wt.% B₂O₃. Since the content of B is low, the capacitor has the excellent plating liquid resistance. The melting of the glass components is suppressed when plating layers 23 and 24 are formed on the terminal electrodes 21 and 22, by which the adhesion property of the terminal electrodes 21 and 22 is improved.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Including silicon (Si), and zinc (Zn) and oxygen (O), it converts into an oxide and a presentation is SiO₂. It is the glass frit which ZnO is 93 or less % of the weight, converts the content of boron (B) into an oxide (B₂O₃) 37% of the weight or more 63 or less % of the weight 7% of the weight or more, and is characterized by being 10 or less % of the weight.

[Claim 2] It is a conductive paste constituent containing a glass frit, an electrical conducting material object, and a vehicle. Said glass frit While silicon (Si), and zinc (Zn) and oxygen (O) are included, the presentation It converts into an oxide and is SiO₂. Conductive paste constituent which 7-% of the weight or more 63 or less % of the weight and ZnO are 93 or less % of the weight 37 % of the weight or more, and the content of boron (B) converts into an oxide (B₂O₃), and is characterized by being 10 or less % of the weight.

[Claim 3] It is the conductive paste constituent according to claim 2 which converts the presentation into an oxide while said glass frit contains manganese (Mn) further, and is characterized by MnO being 22 or less % of the weight.

[Claim 4] The mean particle diameter of said glass frit is a conductive paste constituent according to claim 2 or 3 characterized by 0.1-micrometer or more being 20 micrometers or less.

[Claim 5] Said glass frit is a conductive paste constituent given in any 1 of claim 2 characterized by having reducibility-proof thru/or claims 4.

[Claim 6] A conductive paste constituent given in any 1 of claim 2 characterized by containing said glass frit by within the limits below 15 weight sections more than the 0.5 weight section to said electrical conducting material object 100 weight section thru/or claims 5.

[Claim 7] Said electrical conducting material object is a conductive paste constituent given in any 1 of claim 2 characterized by including at least one sort in the group which consists of silver (Ag), gold (Au), copper (Cu), nickel (nickel), palladium (Pd), and platinum (Pt) thru/or claims 6.

[Claim 8] The mean particle diameter of said electrical conducting material object is a conductive paste constituent given in any 1 of claim 2 characterized by being within the limits of 0.1 micrometers or more 10 micrometers or less thru/or claims 7.

[Claim 9] It is the multilayer capacitor characterized by being the multilayer capacitor which has the dielectric layer and internal electrode by which the laminating was carried out by turns, and the terminal electrode electrically connected to this internal electrode, and being able to burn said terminal electrode on any 1 of claim 2 thru/or claims 8 in the conductive paste constituent of a publication.

[Claim 10] Said internal electrode is a multilayer capacitor according to claim 9 characterized by containing nickel.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the conductive paste constituent and multilayer capacitor using the glass frit and it containing silicon (Si), and zinc (Zn) and oxygen (O).

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the miniaturization of electronic equipment is progressing quickly by development of IC (integrated circuit), LSI (Large Scale Integrated circuit), etc. In connection with it, the miniaturization is progressing also about the capacitor which is electronic parts, and the need of a multilayer capacitor is extended rapidly. What formed the terminal electrode which was able to be burned in the conductive paste constituent which includes an electrical conducting material object in the capacitor element pack which carried out the laminating of a dielectric layer and the internal electrode by turns as this multilayer capacitor, for example, and formed plating layers, such as nickel (nickel) or tin (Sn), in the outside of this terminal electrode is known.

[0003] Although palladium (Pd) etc. constituted the internal electrode from such a multilayer capacitor conventionally, in order to attain low-pricing, recently, base metal, such as cheap nickel, is increasingly used for an internal electrode. Thereby, improvement in the mounting reinforcement of the multilayer capacitor which constituted the internal electrode with base metal, such as nickel, especially deflection reinforcement is called for strongly. In addition, this deflection reinforcement solders a multilayer capacitor to a glass epoxy group plate etc., it measures the electrostatic capacity of a multilayer capacitor, pressurizing from the background of a substrate, and it is prescribed by the amount of displacement of the substrate at the time of that electrostatic capacity becoming below default value.

[0004] It may be said that the presentation of the glass frit contained in the conductive paste constituent used for formation of a terminal electrode one of the approaches of raising this deflection reinforcement is changed. This glass frit is added in order to secure adhesion with a capacitor element pack, while raising the degree of sintering of an electrical conducting material object. Conventionally, as such a glass frit, what contains silicon, boron (B), lead (Pb) and zinc, and oxygen in JP,6-151235,A is indicated, for example. However, since this glass frit contains lead, it cannot be used for the multilayer capacitor which used base metal, such as nickel, for the internal electrode, and is not so desirable from the field of environmental pollution.

[0005] Moreover, what contains silicon, boron zinc, etc. and oxygen in an internal electrode as a glass frit containing base metal, such as nickel, for multilayer capacitors at JP,59-184511,A excluding lead, for example is indicated. Furthermore, as a glass frit for multilayer capacitors which contains zinc in an internal electrode, what contains silicon, boron, lead zinc, etc. and oxygen in JP,1-273306,A is indicated, for example.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, since boron was contained in order to attain low melting point-ization to these glass frits, when forming a plating layer in the outside of a terminal electrode, the glass component melted into plating liquid, and there was a problem that the adhesion of a terminal electrode and a capacitor element pack will fall greatly. Therefore, mounting reinforcement sufficient about a multilayer capacitor was not able to be obtained. Moreover, since it is shown clearly that the glass frit of the indication to JP,1-273306,A will be returned into a heat treatment process, as a glass frit, it is imperfect, and when a glass component is returned, the function as glass cannot be achieved substantially and a terminal electrode, a capacitor element pack, and adhesion sufficient in between cannot be acquired.

[0007] This invention was made in view of this trouble, and the purpose is in offering the conductive paste constituent and multilayer capacitor using a glass frit and it excellent in plating-proof acidity or alkalinity.

[0008]

[Means for Solving the Problem] Including silicon, zinc, and oxygen, for a presentation, it converts into an oxide and the glass frit by this invention is SiO_2 . 7% of the weight or more, ZnO is 93 or less % of the weight, converts the content of boron into an oxide (B_2O_3) 37% of the weight or more 63 or less % of the weight, and it is 10 or less % of the weight of a thing.

[0009] By the glass frit by this invention, since the content of boron converts into an oxide (B_2O_3) and is made into 10 or less % of the weight, it excels in plating-proof acidity or alkalinity.

[0010] While the conductive paste constituent by this invention contains a glass frit, an electrical conducting material object, and a vehicle and a glass frit contains silicon, zinc, and oxygen, the presentation is converted into an oxide, and it is SiO_2 . 7-% of the weight or more 63 or less % of the weight and ZnO are 93 or less % of the weight 37 % of the weight or more, and the content of boron converts into an oxide (B_2O_3), and it is 10 or less % of the weight of a thing.

[0011] With the conductive paste constituent by this invention, since the content of the boron in a glass frit converts into an oxide (B_2O_3) and is made into 10 or less % of the weight, it excels in plating-proof acidity or alkalinity. In addition, this glass frit may contain manganese further, the presentation in that case is converted into an oxide, and it is desirable that MnO is 22 or less % of the weight. Moreover, as for the mean particle diameter of a glass frit, it is desirable that it is [0.1 micrometer or more] 20 micrometers or less. Furthermore, as for a glass frit, it is desirable to have reducibility-proof.

[0012] In addition, as for this conductive paste constituent, it is desirable to contain a glass frit by within the limits below 15 weight sections more than the 0.5 weight section to the electrical conducting material object 100 weight section. Moreover, as for an electrical conducting material object, it is desirable that at least one sort in the group which consists of silver (Ag), gold (Au), copper (Cu), nickel, palladium, and platinum (Pt) is included, and, as for the mean particle diameter, it is desirable that it is within the limits of 0.1 micrometers or more 10 micrometers or less.

[0013] The multilayer capacitor by this invention has the dielectric layer and internal electrode by which the laminating was carried out by turns, and the terminal electrode electrically connected to this internal electrode, and a terminal electrode can be burned in the conductive paste constituent of this invention.

[0014] With the multilayer capacitor by this invention, since it has the terminal electrode which could be burned and formed the conductive paste constituent of this invention, it excels in the plating-proof acidity or alkalinity of glass. Therefore, the adhesion of a terminal electrode is high and the outstanding mounting reinforcement is obtained. In addition, the internal electrode may contain nickel.

[0015]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained to a detail with reference to a drawing.

[0016] The conductive paste constituent concerning the gestalt of 1 operation of this invention contains for example, the glass frit, the electrical conducting material object, and the vehicle. The glass frit contains silicon, zinc, and oxygen and may contain manganese further. the presentation -- an oxide -- converting -- less than [SiO_2 93 % of the weight] MnO : [] -- a presentation desirable [that it is 0 % of the weight or more 22 or less % of the weight] and more desirable -- less than [58 % of the weight or more SiO_2 : 24 % of the weight or more 42 or less % of the weight ZnO : 76 % of the weight] MnO : [] -- it is 0 % of the weight or more 10 or less % of the weight. : 7 % of the weight or more Less than [63 % of the weight] ZnO : 37 % of the weight or more

[0017] The reason is that glass softening temperature will become high too much, and the degree of sintering of an electrical conducting material object will fall remarkably if a silicon dioxide (SiO_2) or a zinc oxide (ZnO) exceeds under the above-mentioned range or it. Moreover, it is because the bond strength at the time of the ability to be burned, i.e., adhesion, will fall if manganese oxide (MnO) exceeds the above-mentioned range.

[0018] Moreover, the glass frit may contain other configuration elements in addition to these configuration elements. However, the content of boron is converted into an oxide (B_2O_3), and has become 10 or less % of the weight. This is because plating-proof acidity or alkalinity will fall remarkably if there are many contents of boron. That is, if it says from the field of plating-proof acidity or alkalinity, the fewer one of the content of boron is desirable. For example, the content of boron is converted into an oxide (B_2O_3), if it is 8 or less % of the weight, it is more desirable, and if it does not contain 0 % of the weight, i.e., boron, at all, it is still more desirable.

[0019] As for the mean particle diameter of a glass frit, it is desirable that it is [0.1 micrometer or more] 20 micrometers or less. It is because that dispersibility also becomes good, so dispersion in a value on the strength can be low suppressed, without condensation of glass arising if it is this within the limits.

[0020] In addition, this glass frit has for example, reducibility-proof, and even if it can be burned not only in an oxidizing atmosphere but in a non-oxidizing atmosphere, it can acquire sufficient property. Incidentally, the existence of

reducibility-proof is judged using X-ray diffractometer by whether the maximum peak of the X diffraction pattern after heat-treating by reducing atmosphere on the basis of the diffraction pattern of the amorphous state in a room temperature is 5 or less times of criteria. Reduction heat treatment in that case is performed at the temperature of 1000 degrees C into the mixed-gas ambient atmosphere which mixed nitrogen gas (N₂) and hydrogen gas (H₂) by the volume ratio of 9:1.

[0021] As for the content of the glass frit in a conductive paste constituent, it is desirable that it is within the limits below 15 weight sections more than the 0.5 weight section to the electrical conducting material object 100 weight section, and it is within the limits below 12 weight sections more than 3 weight sections more preferably. It is because the bond strength after fully being unable to acquire the effectiveness which added the glass frit when there were few contents of a glass frit than this but being burned falls remarkably, and is because glass will loom in the front face after being burned remarkably, and the plating film will not be formed in homogeneity but solder wettability will fall, if [than this] more [content / of a glass frit].

[0022] The electrical conducting material object contains at least one sort in the group which consists of silver, gold, copper, nickel, palladium, and platinum. In addition, it is desirable to constitute an electrical conducting material object from a field of cost with copper, nickel, or those alloys. As for the mean particle diameter of an electrical conducting material object, it is desirable that it is [0.1 micrometer or more] 10 micrometers or less. be burned if mean particle diameter is smaller than this -- the time -- contraction of an electrical conducting material object -- large -- becoming -- passing -- a front face -- a check -- splitting -- etc. -- it is because it is generated and is because the dispersibility of an electrical conducting material object will fall remarkably and will cause dispersion on the strength, if mean particle diameter is larger than this.

[0023] A vehicle may mix binders, such as ethyl cellulose, a nitrocellulose, and acrylic resin, and solvents, such as a terpeneol, butyl carbitol, and butyl rib toe acetate, in addition may contain the dispersant, the activator, etc. if needed. In addition, as for the vehicle content in a conductive paste constituent, generally, it is desirable that it is 10-% of the weight or more 70 or less % of the weight of extent. Moreover, as for the viscosity of a conductive paste constituent, it is desirable that it is extent of 10000 or less Pa-s for example, more than 10Pa and s.

[0024] The conductive paste constituent which has such a configuration can be manufactured as follows, for example.

[0025] First, a glass frit is produced. For example, manganese carbonate (MnCO₃) etc. is mixed the silicon dioxide used as the raw material of a glass frit, a zinc oxide, and if needed, and after fusing them at an elevated temperature, it drops and quenches underwater etc. Although especially the mixed approach of a raw material is not limited, it is desirable to mix with a stone milling machine etc. for 0.5 hours to about 2 hours. Melting is performed by holding with the usual electric furnace etc. for 1 hour to about 2 hours in temperature of 1500 degrees C - about 1700 degrees C. In addition, you may make it fuse at an elevated-temperature furnace at a 1700 degrees C - about 2500 degrees C elevated temperature. Although especially the programming rate at the time of fusing is not limited, 100 degrees C/h - 500 degrees C/about h are desirable, for example. after it and quenching -- pulverization of the lower ** is carried out with a ball mill etc. Thereby, a glass frit is obtained.

[0026] Subsequently, after preparing the obtained glass frit, the electrical conducting material object prepared separately, and a vehicle, for example, mixing with a stone milling machine for about 1 hour, it kneads and slurs with 3 rolls. Thereby, the conductive paste constituent mentioned above is obtained.

[0027] Such a conductive paste constituent is preferably used as an ingredient which forms a multilayer capacitor.

[0028] Drawing 1 expresses the cross-section structure of the multilayer capacitor using the conductive paste constituent concerning the gestalt of this operation. This multilayer capacitor is equipped with the capacitor element pack 10 which carried out the laminating of two or more dielectric layers 11 and two or more internal electrodes 12 by turns. It is extended to hard flow by turns, and, as for the internal electrode 12, the terminal electrodes 21 and 22 of a pair electrically connected with the internal electrode 12 are formed in the extended direction, respectively. The terminal electrodes 21 and 22 can be burned in the conductive paste constituent concerning the gestalt of this operation, respectively. The plating layers 23 and 24 are formed in the outside of these terminals electrodes 21 and 22, respectively.

[0029] The dielectric layer 11 is constituted by the ceramic which sintered and obtained the dielectric paste containing for example, a dielectric raw material and an organic vehicle. The powder [raw material / dielectric] according to the presentation of a dielectric layer 11 is used. Although especially the component of a dielectric raw material is not limited and various dielectric materials are used, titanium oxide (TiO₂), titan-ic-acid system multiple oxides, or such mixture are desirable, for example. For example, when using titanium oxide, accessory constituent ingredients, such as nickel oxide (NiO), copper oxide (CuO), manganese oxide (Mn₃O₄), an aluminum oxide (aluminum₂O₃), a magnesium oxide (MgO), or a silicon dioxide, may be added with the grand total if needed 0.001 % of the weight to

about 30% of the weight.

[0030] Moreover, barium titanate (BaTiO_3) etc. is mentioned as a titanate-acid system multiple oxide. As for atomic ratio Ba/Ti of barium (Ba) to titanium (Ti), 0.95 to about 1.20 are good. for example, in using barium titanate The need is accepted. A magnesium oxide, a calcium oxide (CaO), manganese oxide (Mn_2O_3), An oxidation yttrium (Y_2O_3), a vanadium oxide (V_2O_5), A zinc oxide (ZnO), a zirconium dioxide (ZrO_2), niobium oxide (Nb_2O_5), Accessory constituent ingredients, such as chrome oxide (Cr_2O_3), an iron oxide (Fe_2O_3), phosphorus oxide (P_2O_5), sodium oxide (Na_2O), or potassium oxide (K_2O), may be added with the grand total 0.001 % of the weight to about 30% of the weight.

[0031] Although the mean particle diameter of a dielectric raw material is determined according to the diameter of average crystal grain of the dielectric layer 11 made into the purpose, 0.3 micrometers - its about 1.0 micrometers are usually desirable.

[0032] The organic vehicle contained in a dielectric paste dissolves a binder into an organic solvent. Especially the binder to be used is not limited but is suitably chosen from the various usual binders, such as ethyl cellulose. Especially the organic solvent to be used is not limited, either but it is suitably chosen from various organic solvents, such as terpeneol, butyl carbitol, an acetone, or toluene, according to the manufacture approach of the dielectric layers 11, such as print processes or the sheet method. In addition, in order to adjust burning temperature and coefficient of linear expansion to a dielectric paste, it is $\text{SiO}(\text{BaCa})_2$ Glass, such as glass, may be added.

[0033] In addition, although especially the thickness of a dielectric layer 11 that hits further is not limited, it is usually 1.5 micrometers - about 20 micrometers. The number of laminatings of a dielectric layer 11 is usually five to about 300.

[0034] The internal electrode 12 is constituted by the electrical conducting material. Although especially this electrical conducting material is not limited, nickel, copper, or those alloys are desirable, for example. Moreover, since an internal electrode 12 can also be constituted from a cheap base metal when using for the component of a dielectric layer 11 what has reducibility-proof, especially nickel or a nickel alloy is desirable. As a nickel alloy, the alloy of the one or more sorts of elements and nickel which are chosen from manganese, chromium (Cr), cobalt (Co), aluminum (aluminum), etc. is desirable, and, as for the content of the nickel in an alloy, it is desirable that it is 95 % of the weight or more. In addition, the internal electrode 12 may contain various minor constituents other than them, such as Lynn (P), about 0.1 or less % of the weight. Although the thickness of an internal electrode 12 is suitably determined according to an application, it is desirable that it is 0.5 micrometers - about 5 micrometers for example.

[0035] The plating layers 23 and 24 are constituted by nickel or tin. Although especially thickness is not limited, in the case of a nickel layer, it is usually 0.1 micrometers - about 3.0 micrometers, and, in the case of a tin layer, is usually 0.5 micrometers - about 10 micrometers. Moreover, the plating layers 23 and 24 may be made into the laminated structure. In the case of a laminated structure, the structure which galvanized the structure which galvanized the nickel layer, the tin layer, or a nickel layer and a tin lead alloy layer in this order or the copper layer, the nickel layer, the tin layer, or a copper layer, a nickel layer and a tin lead alloy layer in this order from the terminal electrode 21 and 22 side is sufficient. However, not much preferably [using lead from consideration of an environment], when the monolayer structure of tin or nickel is used, it is desirable to consider as the laminated structure which does not use the lead mentioned above.

[0036] The multilayer capacitor which has such a configuration can be manufactured as follows, for example.

[0037] First, a dielectric raw material and an organic vehicle are kneaded and the dielectric paste which forms a dielectric layer 11 is produced. Especially the manufacture approach of a dielectric raw material is not limited in that case. For example, in using barium titanate for a dielectric raw material, it mixes and manufactures an accessory constituent raw material to the barium titanate which carried out hydrothermal synthesis if needed. Moreover, the dry type synthesis method to which temporary quenching of the mixture of a barium carbonate (BaCO_3), titanium oxide, and an accessory constituent raw material is carried out, and it carries out solid phase reaction may be used.

Furthermore, temporary quenching of the mixture of the precipitate and the accessory constituent raw material which were obtained with a coprecipitation method, a sol-gel method, the alkali hydrolyzing method, or precipitate alligation may be carried out, and it may be compounded. In addition, at least one sort in the various compounds which turn into an oxide by the oxide and baking can be used for an accessory constituent raw material. There is a carbonate, an oxalate, a hydroxide, or an organometallic compound in the various compounds which turn into an oxide by baking.

[0038] Subsequently, the internal electrode paste which forms an internal electrode 12 is produced. An internal electrode paste kneads and adjusts the same organic vehicle as a dielectric paste to various oxide, an organometallic compound, or resin used as the electrical conducting material which constitutes an internal electrode 12 and which was mentioned above, or the electrical conducting material mentioned above after baking etc.

[0039] Then, the Green chip which is the precursor of a capacitor element pack 10 is produced by print processes or the

sheet method, using these dielectrics paste and an internal electrode paste. For example, in using print processes, it prints a dielectric paste and an internal electrode paste by turns on substrates, such as a product made from polyethylene terephthalate, first. In that case, a laminating is carried out so that one side of the edge of an internal electrode paste may be outside exposed by turns from the edge of a dielectric paste. Subsequently, thermocompression bonding of the layered product is carried out, and after cutting and chip-izing in a predetermined configuration, it exfoliates from a substrate and considers as the Green chip.

[0040] Moreover, for example, in using the sheet method, a dielectric green sheet is formed using a dielectric paste, and it prints an internal electrode paste on this dielectric green sheet first. Subsequently, these are repeated by turns and carry out a laminating, and the layered product is cut in a predetermined configuration, and it considers as the Green chip.

[0041] After producing the Green chip, debinder processing is performed. Although the conditions in that case may be the usual things, when using base metal, such as nickel or a nickel alloy, for an internal electrode 12, it is desirable to perform it as follows especially.

【脱バインダー処理条件】

昇温速度	5℃/h～300℃/h 特には10℃/h～100℃/h
保持温度	200℃～400℃ 特には250℃～300℃
保持時間	0.5時間～24時間 特には5時間～20時間
雰囲気	空気中

[0042] After performing debinder processing, baking is performed and a capacitor element pack 10 is formed. Although what is necessary is just to choose the ambient atmosphere at the time of baking suitably according to the electrical conducting material material of an internal electrode paste, in using base metal, such as nickel or a nickel alloy, for an electrical conducting material, while using nitrogen gas as a principal component and doing 1-10 volume % mixing of hydrogen gas, what mixed the steam gas obtained with the water vapor pressure in 10 degrees C - 35 degrees C is desirable. As for oxygen tension, it is desirable in that case to be referred to as 1×10 to 3 Pa to 1×10 to 7 Pa. It is because an electrical conducting material may carry out abnormality sintering in an internal electrode 12 and an internal electrode 12 may break off, when oxygen tension is under this range, and is because it is in the inclination for an internal electrode 12 to oxidize when oxygen tension exceeds this range. As for especially the retention temperature at the time of baking, it is desirable to consider as 1200 degrees C - 1300 degrees C 1100 degrees C - 1400 degrees C. It is because an internal electrode 12 will become easy to break off if eburnation is inadequate in retention temperature being under this range and this range is exceeded. Especially the holding time at the time of baking has 1 hour - 3 desirable hours for 0.5 hours to 8 hours.

[0043] In addition, when this baking is performed by reducing atmosphere, it is desirable to give annealing after baking. Annealing is processing for reoxidating a dielectric layer 11, and, thereby, can lengthen accelerated aging of insulation resistance now remarkable. As for especially the oxygen tension of an annealing ambient atmosphere, it is desirable to be referred to as 0.1Pa - 1×10 to 3 Pa 1×10 - 3 or more Pa. It is because an internal electrode 12 will oxidize if reoxidation of a dielectric layer 11 is difficult in oxygen tension being under this range and this range is exceeded.

[0044] As for especially the retention temperature of annealing, it is desirable to consider as 500 degrees C - 1000 degrees C 1100 degrees C or less. It is because a dielectric layer 11 cannot fully be oxidized as retention temperature is under this range, but accelerated aging of insulation resistance becomes short, and is because a dielectric layer 11 will react and accelerated aging will become short, while an internal electrode 12 will oxidize and capacity will fall if this range is exceeded. As for especially the holding time, it is desirable to consider as 2 hours - 10 hours for 20 or less hours. It is not necessary to necessarily take this holding time, and you may make it constitute an annealing process only from a temperature up process and a temperature fall process. In this case, retention temperature is synonymous with a maximum temperature. It is desirable to use nitrogen gas and the humidified hydrogen for a controlled atmosphere.

[0045] What is necessary is incidentally, just to use UETTA etc. in debinder down stream processing, baking process, and annealing process which were mentioned above, in humidifying nitrogen gas, hydrogen gas, or those mixed gas. As for the water temperature in that case, it is desirable to consider as 5 degrees C - about 75 degrees C.

[0046] Moreover, it may be made to perform debinder down stream processing, a baking process, and an annealing process continuously, and mutually-independent [of them] is carried out and it may be made to perform them. For

example, when performing these continuously, it is desirable not to cool, but to calcinate by changing an ambient atmosphere and carrying out a temperature up to the retention temperature of baking, to cool to the retention temperature of an annealing process subsequently after debinder processing, to change an ambient atmosphere, and to perform annealing. Furthermore, a debinder process and a baking process are performed continuously, and it may be made to perform only an annealing process independently, and only a debinder process is performed independently and it may be made to perform a baking process and an annealing process continuously.

[0047] After forming a capacitor element pack 10, the conductive paste constituent concerning the gestalt of this operation is applied to this capacitor element pack 10. What is necessary is to just be based on a dip method etc., although not limited especially as the method of application. Although what is necessary is for the magnitude of the capacitor element pack 10 which it is not limited and is applied etc. just to adjust especially the coverage of a conductive paste constituent suitably, it is usually 5 micrometers - about 100 micrometers. It is dried after applying a conductive paste constituent. It is desirable to perform desiccation at 60 degrees C - about 150 degrees C for 10 minutes to about 1 hour.

[0048] After performing spreading of a conductive paste constituent, and desiccation, baking to a capacitor element pack 10 is performed, and the terminal electrodes 21 and 22 are formed, respectively. As for baking conditions, it is desirable to carry out by holding at 600 degrees C - 1000 degrees C for 0 hour to about 1 hour in reducing atmosphere, such as neutral atmosphere of nitrogen gas or mixed gas of nitrogen gas and hydrogen gas.

[0049] After forming the terminal electrodes 21 and 22, respectively, the plating layers 23 and 24 are formed on the terminal electrodes 21 and 22, respectively. Although any of the electrolysis galvanizing method or a nonelectrolytic plating method may be used in that case, in order to make good adhesion with the terminal electrodes 21 and 22, it is desirable to use the electrolysis galvanizing method better known than before. Here, with the gestalt of this operation, since the content of boron converts into an oxide (B-2 O₃) and 10 or less % of the weight of the glass frit is used for the conductive paste constituent, it is controlled that the glass diffusion region component which glass diffused in the glass component and capacitor element pack 10 which are contained in the terminal electrodes 21 and 22 in a plating process dissolves in plating liquid. Thereby, the multilayer capacitor shown in drawing 1 is obtained.

[0050] Thus, since according to the conductive paste constituent concerning the gestalt of this operation the content of boron converts into an oxide (B-2 O₃) and 10 or less % of the weight of the glass frit was used, plating-proof acidity or alkalinity can be raised. Therefore, if the terminal electrodes 21 and 22 of a multilayer capacitor are formed using this conductive paste constituent, in case the glass diffusion region component which glass diffused in the glass component and capacitor element pack 10 which are contained in the terminal electrodes 21 and 22 forms the plating layers 23 and 24, it can control dissolving in plating liquid. Therefore, the various mounting reinforcement which could acquire high adhesion between a capacitor element pack 10 and the terminal electrodes 21 and 22, bent in it about the multilayer capacitor, and included reinforcement in it can be raised by leaps and bounds.

[0051]

[Example] Furthermore, the concrete example of this invention is explained with reference to drawing 1.

[0052] It prepared, as the presentation when vitrifying came to have shown the silicon dioxide used as the raw material of a glass frit, a zinc oxide, manganese carbonate, and boron oxide in Table 1 by oxide conversion first as examples 1-10, and it mixed with the stone milling machine for 1 hour. Subsequently, after having fed this mixed powder into the platinum crucible, carrying out the temperature up to 1600 degrees C at 300 degrees C/h in rate with the super-rising-and-falling-temperature rate mold electric furnace and holding at that temperature for 1 hour, the mixed liquor object was dropped underwater and glass was obtained. With the ball mill, this glass was ground for 48 hours, and carried out pulverization, and the glass frit was produced. When it measured with the laser diffraction method using Shimadzu SALD1000 about the particle size distribution of the produced glass frit, the mean particle diameter was 3.0 micrometers.

[0053]

[Table 1]

		ガラスフリットの組成 (重量%)				ガラスフ リットの 添加量 (重量部)	たわみ強度 (mm)		固着 強度 (N)
		SiO ₂	ZnO	MnO	B ₂ O ₃		音のした 値	静電容量が 規定位置より 低下した値	
実施例	1	7	93	0	0	7	3.7	4.2	105
	2	32	68	0	0	7	5.5	5.7	135
	3	63	37	0	0	7	4.6	4.7	110
	4	40	56	4	0	7	4.4	4.4	123
	5	40	40	20	0	7	4.0	4.1	101
	6	25	70	0	5	7	3.8	4.8	90
	7	32	68	0	0	0.3	3.5	4.0	11
	8	32	68	0	0	0.5	3.4	3.9	111
	9	32	68	0	0	15	3.6	3.9	121
	10	32	68	0	0	17	4.0	4.6	50
比較例	1	5	95	0	0	7	3.1	3.4	35
	2	68	22	0	0	7	3.3	3.7	43
	3	28	38	34	0	7	2.9	3.0	45
	4	30	50	0	20	7	1.0	1.3	36

[0054] Then, after having prepared the copper powder of 4.0 micrometers of mean diameters as an electrical conducting material object, preparing and showing off this copper powder, the obtained glass frit, and the vehicle and mixing with a paddle machine for 1 hour, it kneaded with 3 rolls and the conductive paste constituent was produced. The addition of a glass frit was made [examples / 1-6 / example / 7 / 7 weight sections and / example / 8 / the 0.3 weight section and / example / 9 / the 0.5 weight section and] into 17 weight sections about 15 weight sections and an example 10 to the electrical conducting material object 100 weight section, respectively at that time. Moreover, the vehicle was added so that it might become 25% of the weight of a conductive paste constituent.

[0055] After producing the conductive paste constituent of examples 1-10, respectively, the multilayer capacitor was produced using these, respectively. First, the barium-carbonate powder of 2.0 micrometers of mean diameters and the titanium oxide powder of 2.0 micrometers of mean diameters were prepared as a principal component raw material of the dielectric raw material which forms a dielectric layer 11. It was made for atomic ratio Ba/Ti [as opposed to titanium in the mixing ratio of barium-carbonate powder and titanium oxide powder] of barium to be set to 1.00. Subsequently, while adding magnesium-carbonate (MgCO₃) powder and adding yttrium oxide (Y₂O₃) powder for manganese carbonate powder at 2.1% of the weight of a rate 0.2% of the weight 0.2% of the weight as an accessory constituent raw material of a dielectric raw material to this principal component raw material, respectively, it is SiO (BaCa)₂. Glass was added at 2.2% of the weight of a rate. Then, this mixture was mixed with the underwater ball mill, and after drying, temporary quenching was carried out at 1250 degrees C for 2 hours. The underwater ball mill ground this temporary-quenching powder, after drying, the methylene chloride and the acetone were added to this grinding temporary-quenching powder as acrylic resin and an organic solvent as an organic binder, it mixed, and the dielectric paste was produced. After producing a dielectric paste, the dielectric green sheet was produced with the doctor blade method.

[0056] Moreover, the nickel powder of 0.8 micrometers of mean diameters was prepared as an electrical conducting material which forms an internal electrode 12, terpineol was added to this as ethyl cellulose and an organic solvent as an organic binder, it kneaded using 3 rolls, and the internal electrode paste was produced.

[0057] After producing an internal electrode paste, the internal electrode paste was printed on the dielectric green sheet, the nine-sheet laminating of this was carried out, and it carried out thermocompression bonding so that the edge of an internal electrode paste might be outside exposed by turns from the edge of a dielectric green sheet. This layered

product was cut so that the chip configuration after it and after baking might serve as 1.6mm[3.2mm by] x thickness of 1.0mm (C3216 type of JIS), and the Green chip was produced. After producing the Green chip, in the mixed-gas ambient atmosphere of the nitrogen gas and hydrogen gas which humidified this Green chip, at 1300 degrees C, it held for 3 hours and calcinated. The amount of mixing of the hydrogen gas in mixed gas was made into three volume % at that time. After it, into the humidification ambient atmosphere which is 1x10 to 2 Pa, oxygen tension held at 1000 degrees C for 2 hours, and performed annealing treatment. This produced the capacitor element pack 10.

[0058] the capacitor element pack 10 after producing a capacitor element pack 10 -- the conductive paste constituent of examples 1-10 -- PAROMA -- it applied in law, respectively and desiccation for 30 minutes was performed at 150 degrees C. The binder of a conductive paste constituent was removed after it and in air. This process set the 570-degree C holding time as for 10 minutes, and made 1 hour the sum total of the heating up time to 570 degrees C, the 570-degree C holding time, and the temperature fall time amount to a room temperature. After removing a binder, reduction processing was performed into the mixed-gas ambient atmosphere of nitrogen gas 96 volume % and hydrogen gas 4 volume %, having set the 560-degree C holding time as for 10 minutes, and having used the sum total of a heating up time, the holding time, and temperature fall time amount as 2 hours. After performing reduction processing, it burned in nitrogen-gas-atmosphere mind, having set the 850-degree C holding time as for 10 minutes, and having used the sum total of a heating up time, the holding time, and temperature fall time amount as 1.5 hours, and the terminal electrodes 21 and 22 were formed, respectively.

[0059] After forming the terminal electrodes 21 and 22, respectively, the plating layer of nickel and the plating layer of tin were formed by the electrolysis galvanizing method on the terminal electrodes 21 and 22 at this order. Thus, the multilayer capacitor using the conductive paste constituent of examples 1-10 was obtained, respectively.

[0060] When electrostatic capacity was measured about the obtained multilayer capacitor, they were about 7 nF(s), respectively. Moreover, it bent about the multilayer capacitor and evaluation of reinforcement and fixing reinforcement was performed, respectively. Those results are united with Table 1 and shown, respectively. In addition, according to JIS C6429, it asked for deflection reinforcement with the amount of displacement by which the glass epoxy group plate when the electrostatic capacity of a multilayer capacitor falling beyond default value (12.5%) is bent. Although this is also called the amount of deflections, it bends and makes the amount of displacement reinforcement here. Moreover, in order to clarify effectiveness of this example more, the deflection reinforcement at the time of the multilayer capacitor other than electrostatic-capacity change being damaged, namely, the sound by which the dielectric layer 11 was destroyed carrying out was also evaluated. Incidentally, the glass epoxy group plate with a thickness of 1.6mm was used for measurement of deflection reinforcement. The sample number considered as 30 pieces about each example, and the average of the deflection reinforcement when the average and electrostatic capacity of deflection reinforcement at the time of a sound being made falling rather than default value was shown in Table 1, respectively.

[0061] Moreover, it asked for fixing reinforcement from the load when a multilayer capacitor is similarly soldered to the substrate, a load is added from a side face and a multilayer capacitor broke or exfoliates using the same substrate as a deflection strength test. The sample number considered as 50 pieces about each example, and showed the average in Table 1, respectively.

[0062] Except for having changed the presentation of a glass frit, or the addition of a glass frit as examples 1-4 of a comparison over these examples, respectively, as shown in Table 1, the conductive paste constituent was produced like the example, respectively, and the multilayer capacitor was formed using them, respectively. About the multilayer capacitor concerning the examples 1-4 of a comparison as well as an example, electrostatic capacity, deflection reinforcement, and fixing reinforcement were investigated, respectively. Those electrostatic capacity was about 7 nF(s) like the example, respectively. Moreover, the result of deflection reinforcement and fixing reinforcement is shown according to Table 1, respectively.

[0063] The comparison with the examples 1-6 and the examples 1-4 of a comparison in Table 1 showed that the presentation of a glass frit could be converted into an oxide, within the limits then following deflection reinforcement, and following fixing reinforcement could be improved, and sufficient mounting reinforcement could be obtained.

SiO₂ : 7 % of the weight or more Less than [63 % of the weight] ZnO : 37 % of the weight or more Less than [93 % of the weight] MnO : 0 % of the weight or more Less than [22 % of the weight] B-2 O₃ : 0 % of the weight or more Ten or less % of the weight [0064] Moreover, 10 or less % of the weight then deflection reinforcement, and fixing reinforcement understood that MnO was also more improvable from the comparison with an example 4 and an example 5. Furthermore, the comparison of examples 1-3 to SiO₂ It considered as 63 or less % of the weight 24% of the weight or more, and 37 % of the weight or more of 93 or less % of the weight, then deflection reinforcement and fixing reinforcement understood that ZnO was also more improvable.

[0065] In addition, as for the comparison of an example 2 and examples 7-10, the addition of the glass frit in a

conductive paste constituent showed [below 15 weight sections then deflection reinforcement, and fixing reinforcement] that it could both do greatly more than the 0.5 weight section to the electrical conducting material object 100 weight section.

[0066] In addition, although not explained to the detail here, the same result as the above-mentioned example was able to be obtained also about the case where other ingredients which contain at least one sort in the group which consists the electrical conducting material object of a conductive paste constituent of silver, gold, copper, nickel, palladium, and platinum also about the multilayer capacitor which contained palladium in the internal electrode 12 are used.

[0067] As mentioned above, although the gestalt and example of operation were given and this invention was explained, this invention is not limited to the gestalt and example of the above-mentioned implementation, and can deform variously. For example, although the gestalt and example of the above-mentioned implementation explained laminating KONDESA equipped with the plating layers 23 and 24, this invention is applicable also about the multilayer capacitor which is not equipped with a plating layer.

[0068] Moreover, although the gestalt and example of the above-mentioned implementation explained the case where a conductive paste constituent was used for a multilayer capacitor, this invention can be similarly applied about other ceramic electronic parts, for example, a laminating ceramic inductor, a laminating ceramic varistor, and an LC filter, and can acquire the same effectiveness.

[0069]

[Effect of the Invention] Since according to the glass frit according to claim 1 the content of boron is converted into an oxide (B-2 O₃) and it was made to consider as 10 or less % of the weight as explained above Moreover, since according to claim 2 thru/or the conductive paste constituent according to claim 8 the content of boron converts into an oxide (B-2 O₃) and 10 or less % of the weight of the glass frit was used, plating-proof acidity or alkalinity can be raised. Therefore, for example, when it uses for ceramic electronic parts, the effectiveness that the property can be raised is done so.

[0070] Furthermore, according to the multilayer capacitor according to claim 9 or 10, since the terminal electrode was formed using the conductive paste constituent of this invention, plating-proof acidity or alkalinity can be raised and the adhesion of a terminal electrode can be improved. Therefore, the effectiveness that various mounting reinforcement including deflection reinforcement can be raised is done so.

[Translation done.]

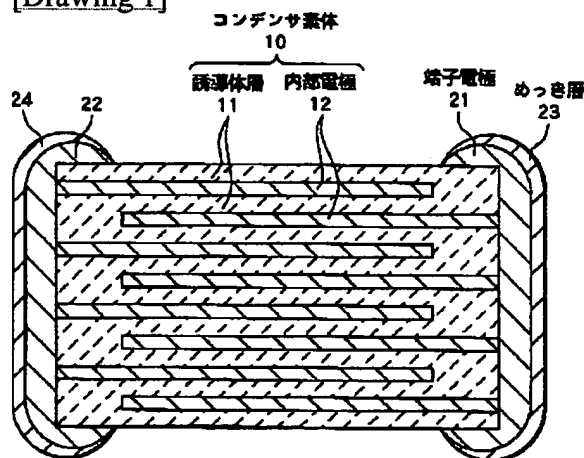
* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]